

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 587 960 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92810713.5**

(51) Int. Cl.⁵: **C22C 38/06, C22C 32/00**

(22) Anmeldetag: **16.09.92**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.03.94 Patentblatt 94/12

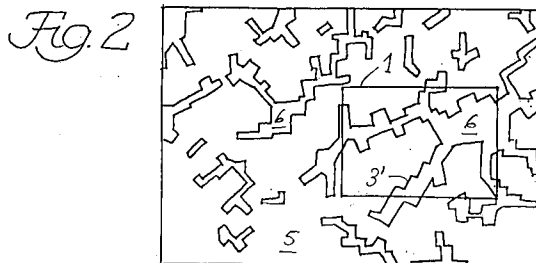
(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(71) Anmelder: **GEBRÜDER SULZER
AKTIENGESELLSCHAFT
Zürcherstrasse 12
CH-8400 Winterthur(CH)**

(72) Erfinder: **Batawi, Emad, Dr.
Bim Pfarrhus 57
CH-8460 Marthalen(CH)
Erfinder: Peters, John Antony, Dr.
Ruchwiesenstrasse 36
CH-8404 Winterthur(CH)**

(54) **Herstellung von Eisenaluminid-Werkstoffen.**

(57) Das Verfahren ermöglicht das Herstellen von Eisenaluminid-Werkstoffen, die aus einer Fe_3Al -basis-Legierung mit 18-35% Al, mit 3-15% Cr, mit 0.2-0.5% B und/oder C, und mit gesamthaft 0-8% folgender Legierungszusätze, Mo, Nb, Zr, Y, und/oder V, sowie mit Fe als vorherrschendem Rest bestehen. Erfindungsgemäss werden Zusatzstoffe in die Schmelze einer bekannten Legierung gegeben, aus welchen sich dispergierte Kristallite, sogenannte Dispersoide, ausbilden, die dank guter Benetzbarkeit bei der Erstarrung in die monokristalline Phase eingebettet werden. Aus der festen Legierung lässt sich durch Warmwalzen bei einer Temperatur zwischen 650 und 1000 °C ein feinkörniges Gefüge erzeugen.



EP 0 587 960 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Eisenaluminid-Werkstoffen gemäss Oberbegriff von Anspruch 1 sowie Eisenaluminid-basis-Legierungen, die als Zwischen-oder Endprodukt eines derartigen Verfahrens entstehen.

Aus der Patentanmeldung WO 90/10722 ist bekannt, dass gewisse Eisenaluminidbasis-Legierungen als Material für die Ausführung von technischen Konstruktionen geeignet sind, insbesondere für Konstruktionen, die bei erhöhter Temperatur (bis 650 °C) und in aggressiver Umgebung (beispielsweise $H_2S + H_2 + H_2O$) eine gute Korrosionsbeständigkeit sowie eine gute mechanische Festigkeit aufweisen müssen. Solche Legierungen bieten sich beispielsweise als kostengünstiger Ersatz für Nickelbasis-Legierungen oder hochlegierte Stähle an. Eisenaluminide, die hauptsächlich aus Fe_3Al bestehen, zeichnen sich durch eine geordnete Kristallstruktur mit DO_3 -Symmetrie aus: die eine Hälfte der Gitterplätze, die ein kubisches Gitter bilden, sind von Fe-Atomen besetzt; die andere Hälfte der Gitterplätze, die bezüglich den Kuben des ersten Gitters raumzentriert liegen, weisen eine schachbrettartige Anordnung von Fe- und Al-Atomen auf. Die Eisenaluminidbasis-Legierung ist eine geordnete intermetallische Legierung. Sie wird im folgenden Fe_3Al -basis-Legierung genannt. Der Anteil des Aluminiums dieser Legierung mit DO_3 -Struktur weist einen Wert im Bereich zwischen 18 und 35% (at.% = Atomprozent) auf. Neben der DO_3 -Struktur liegt in der Fe_3Al -basis-Legierung teilweise auch eine B2-Struktur (oder CsCl-Struktur) oder eine ungeordnete raumzentrierte Alfa-Struktur vor.

Bei bekannten Fe_3Al -basis-Legierungen, denen bis zu 10 at.% Chrom und in kleineren Mengen Molybdän, Niobium, Zirkonium, Yttrium, Vanadium, Kohlenstoff und/oder Bor zugemischt sind, bilden sich keine niedrigschmelzenden Eutektika aus. Fe_3Al -basis-Legierungen weisen eine schützende, die Oberfläche überziehende Aluminiumoxidschicht auf. Allerdings haben Eisenaluminide und viele der Fe_3Al -basis-Legierungen eine sehr geringe Duktilität bei Raumtemperatur. Erst wenn die grosse Sprödigkeit dieser Materialien überwunden werden kann, sind sie als Werkstoffe verwendbar.

Die Duktilität kann in der Regel verbessert werden, wenn mittels Legierungszusätzen die Körnigkeit des Gefüges verfeinert wird. Aus einer Druckschrift (S.A.David et al (1989), Welding Research Sup., p.372) ist eine Fe_3Al -basis-Legierung bekannt, bei der mittels Zusatz von Titandiborid (TiB_2) eine Erhöhung der Duktilität bei Raumtemperatur erzielt worden ist. Allerdings wurde bei Schweisversuchen (mit Elektronenstrahl, Lichtbogen) eine Wärmerissbildung beobachtet. Untersuchungen mit Sekundärionen-Massenspektrometrie ergab, dass an der Rissfläche Bor und Titan ange-

reichert auftreten. Dieser Befund führte zu folgender Einsicht: Das Titandiborid geht in der Schmelze in Lösung; es hat auf die Kornbildung keinen Einfluss. Titan und Bor werden nicht in die Kristallstruktur der Körner eingebaut, daher sind diese Komponenten schliesslich nach dem Erstarren der Fe_3Al -basis-Legierung an den Korngrenzflächen vorzufinden. Durch den Wärmeeinfluss beim Schweißen wird der Kraftschluss zwischen benachbarten Körnern wegen des Titandiborids stark reduziert (wegen lokaler Schmelzpunktniedrigung an den Korngrenzen), wodurch sich eine Wärmerissbildung einstellen kann. Folglich ist es ratsam, trotz Verbesserung der Duktilität auf den Zusatz von Titandiborid oder Stoffen, die zu ähnlichen Erscheinungen führen, zu verzichten.

Es ist Aufgabe der Erfindung, durch Zugabe geeigneter Stoffe und Durchführung geeigneter Verfahrensschritte die Kornbildung in Eisenaluminidbasis-Legierungen solcherart zu beeinflussen, dass eine verbesserte Duktilität bei Raumtemperatur erzielbar ist, wobei der erfindungsgemässe Werkstoff nebst einer hohen Festigkeit bei erhöhter Temperatur, eine gute Schweisbarkeit aufweisen soll. Diese Aufgabe wird durch die im Kennzeichen des Anspruchs 1 genannten Massnahmen gelöst.

Die ursprüngliche Idee der Erfindung hat darin bestanden, kleine Partikel - sogenannte Dispersoide - in der aufgeschmolzenen Fe_3Al -basis-Legierung zu dispergieren, welche als Keimbildner wirken. Bei der Suche nach geeigneten Stoffen ist von folgenden Forderungen auszugehen:

1. Die Dispersoide sollen stabile, kristalline Partikel sein, die sich bei der Giesstemperatur nicht in der Schmelze auflösen. Der Schmelzpunkt der für die Dispersoide verwendeten Verbindung muss wesentlich grösser als die Liquidustemperatur (rund 1450 °C) der Fe_3Al -basis-Legierung sein.
2. Die Dispersoide sollen gut benetzbar sein, d.h. die Grenzflächenenergie zwischen den kristallinen Partikeln und der Schmelze soll klein sein. Damit die Dispersoide mögliche Keimbildner sind, müssen an deren Oberfläche Gitterebenen vorhanden sein, für welche die Gitterkonstante ungefähr gleich gross wie die Gitterkonstante von Fe_3Al bei der Erstarrung (CsCl-Struktur) ist, nämlich etwa 0,4 nm.
3. Die Dichte der Dispersoide soll sich wenig von der Dichte der Schmelze (rund 6 bis 6,5 g/cm³) unterscheiden, damit eine inhomogene Verteilung der Dispersoide aufgrund von Sedimentation im wesentlichen ausbleibt.

Bei dieser Suche nach möglichen Dispersoiden, welche obigen Forderungen genügen, ergaben sich Verbindungen, für die eine Auswahl nachfolgend aufgezählt ist:

- a) Stoffe mit CaB_6 -Struktur: z.B. B_6Ba , B_6Ce , B_6Er , B_6La , B_6Nd und B_6Y ;
- b) Stoffe mit CaTiO_3 -Struktur: z.B. AlTiO_3 , CFeIn , CFe_3Sn , ClInTi_3 und C_3Nb_4 ;
- c) Stoffe mit CsCl -Struktur: z.B. AlPd , LaZn ;
- d) Stoffe mit Cu_3Au -Struktur: z.B. FePd_3 , HfPd_3 , HfRh_3 , InTi_3 , LaPt_3 , MnPt_3 , Mn_3Pt , Mn_3Rh , Nb_3Si , NdPt_3 und Pt_3Sn .

Die Wahl der Dispersoide muss aufgrund von Experimenten getroffen werden.

Da die Dispersoide sehr klein sein müssen (im Bereich von 100 nm), empfiehlt es sich, diese Partikel durch Ausfällung aus der Schmelze entstehen zu lassen. Dazu mischt man der Schmelze Komponenten der Dispersoid-Verbindung zu, welche zunächst in Lösung gehen. Während einer Haltezeit zwischen 100 und 1000 Sekunden reagieren anschliessend die gelösten Komponenten miteinander, wobei sie unter Ausfällung die dispersoidförmige Verbindung bilden.

Ein Versuch, Dispersoide in der Schmelze der Fe_3Al -basis-Legierung herzustellen, wurde erfolgreich mit einer Verbindung ausgeführt, die unter den oben aufgeführten Stoffen nicht genannt worden ist: nämlich mit Titan/Zirkonium-Nitrid, $(\text{Ti,Zr})\text{N}$. Ti und Zr (2 - 10 g/kg) wurden als Metallgranulat in die überhitzte Schmelze eingetragen, während der atomare Stickstoff (N) mittels eines Trägers, nämlich in Form einer N-haltigen Fe-Cr-Legierung, in die Schmelze befördert wurde. Damit der Stickstoff nicht ausgast, wurde die Dispersoiderzeugung bei einem Druck von 0.5 bar durchgeführt, welcher mittels einer Schutzgasatmosphäre aus Argon hergestellt wurde. Während einer Haltezeit von 300 s und bei 1650 °C ergaben sich Dispersoide mit einer Grössenverteilung, bei der die Dispersoiddurchmesser grösstenteils zwischen 50 und 200 nm liegen. Als Ausgangslegierung wurde die aus der WO 90/10722 bekannte Legierung FA-129 (Zusammensetzung: 28% Al, 5% Cr, 0.5% Nb, 0.2% C, Rest Fe) verwendet.

Durch die Dispersoide erfährt die Schmelze eine beträchtliche Vergrösserung ihrer Viskosität. Deshalb muss das Giessen der Schmelze bei relativ grosser Überhitzung (rund 200 K) - im Gegensatz zum Giessen der dispersoidfreien Schmelze - vorgenommen werden. Dies hat zur Folge, dass bei kleinen Proben die Gefügekörner trotz der Dispersoide ungefähr gleich gross wie bei der ursprünglichen Fe_3Al -basis-Legierung ausfallen; bei grossen Gussstücken bilden sich sogar weit grössere Körner aus. Metallurgische Untersuchungen haben ergeben, dass innerhalb der Körner Dispersoide dank guter Kohärenz der Kristallstrukturen in die monokristalline Phase eingebettet sind. Beim Umformen durch Warmwalzen verkleinern sich die beim Erstarren entstandenen Körner zu feineren Körnern, indem an den Stellen, an denen die Dispersoide in

die Phase eingebettet sind, neue Korngrenzen aufbrechen. Durch Glühen der warmgewalzten Legierung bei Temperaturen zwischen 800 und 1000 °C ergibt sich ein stabiler Hochtemperaturwerkstoff.

Durch das Einbringen der Dispersoide in die Fe_3Al -basis-Legierung findet auch eine Dispersionshärtung statt. Dies wird durch Härtemessungen bestätigt. Beim erwähnten Beispiel mit den Nitrid-Dispersoiden beträgt die Härte (Vickershärte HV, Prüflast 1 kg) 260 nach dem Giessen, 280 nach dem Warmwalzen (900 °C, 90%) und weiterhin 280 nach dem Glühen (600 °C, 24 h); die entsprechenden Werte bei der dispersoidfreien Legierung sind: 230, 275 bzw. 255. Dank der Dispersionshärtung verringert sich vorteilhafterweise das Kriechvermögen des Werkstoffs.

Das Zwischenprodukt des erfindungsgemässen Verfahrens, das nach dem Erstarren der dispersoidhaltigen Schmelze vorliegt, wird anhand von Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 eine Probe einer erfindungsgemässen Legierung (500-fach vergrössert, nach einem Rasterelektronenmikroskopie-Bild gezeichnet),
- Fig. 2 eine schematische Darstellung der gleichen Probe wie in Fig.1, bei kleinerer Vergrösserung (200-fach), und
- Fig. 3 einen Ausschnitt aus der Probe von Fig.1 mit Dispersoiden (5000-fach vergrössert).

Der in Fig.1 dargestellte Bildausschnitt 1 ist in schematischer Form und bei kleinerem Massstab in Fig.2 erkennbar. Der quadratische Ausschnitt 2 in Fig.1 ist vergrössert in Fig.3 gezeigt.

Der in Fig.1 strichpunktiert gezeichnete Streckenzug 3, der dem ausgezogenen Streckenzug 3' in Fig.2 entspricht, trennt eine monokristalline Eisenaluminid-Phase 5 von einem eutektischen Gebiet 6. Im Gebiet 6 befinden sich skelettartige Kristalle 30, die reich an Eisen, Chrom und Niobium sind. Die Fig.2 bietet einen besseren Überblick über die Verteilung von eutektischen Gebieten 6 und Eisenaluminid-Phase 5. In der Phase 5 sind Titan/Zirkonium-Nitrid-Dispersoide 20 eingebettet, die in Fig.1 als strukturlose Punkte erscheinen. (Der Nachweis, dass die beobachteten Partikel tatsächlich aus der angegebenen Verbindung $(\text{Ti,Zr})\text{N}$ bestehen, ist mittels energiedispersiver Elektronenstrahlanalyse erfolgt.) Die vier Kristallite 20 des Ausschnitts 2 sind in der Vergrösserung der Fig.3 als kleine Kreise dargestellt. Der grösste Durchmesser eines Dispersoids 20 beträgt rund 0,3 Mikrometer. Über die Gestalt der Dispersoide lässt sich aufgrund der mit dem Rasterelektronenmikroskop gemachten Bilder keine Aussage machen.

Bei thermomechanischen Umformungen der partikelhaltigen Legierung entfalten die Dispersoide eine wichtige Wirkung: Wie sich beim Warmwalzen

von 1 bis 2 kg schweren, dispersoidhaltigen Gussstücken gezeigt hat, entstehen Körner, die 25 Mikrometer breit (und 0.5 mm lang) sind, während die entsprechende Umformung bei einer partikelfreien Legierung zu Körnern mit 60 Mikrometer Breite (Länge ebenfalls 0.5 mm) führt. Nach dem Warmwalzen sind die Körner des erfindungsgemässen Werkstoffs bedeutend feiner als jene der dispersoidfreien Legierung, und dies trotz der Tatsache, dass nach dem Giessen die Verhältnisse gerade umgekehrt gewesen sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Eisenaluminid-Werkstoffen aus einer Fe_3Al -basis-Legierung mit 18-35% Al, mit 3-15% Cr, mit 0.2-0.5% B und/oder C, und mit gesamthaft 0-8% folgender Legierungszusätze, Mo, Nb, Zr, Y, und/oder V, sowie mit Fe als vorherrschendem Rest, dadurch gekennzeichnet, dass durch Zugabe von Zusatzstoffen in die Schmelze dieser Legierung dispergierte Kristallite, sogenannte Dispersoide, gebildet werden, welche durch die Schmelze gut benetzbar sind, sodass sie bei der Erstarrung in die monokristalline Phase einbettbar sind, und dass nach der Erstarrung durch Warmwalzen bei einer Temperatur zwischen 650 und 1000 °C ein feinkörniges Gefüge erzeugt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Warmwalzen die Legierung bei einer Temperatur zwischen 400 und 1000 °C geglüht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Schmelzen der Fe_3Al -basis-Legierung im Vakuum eine Schutzgasatmosphäre bei einem Druck von zwischen 0.2 und 1 bar in der Schmelzkammer hergestellt wird, dass zur Bildung von 2 - 10 Volumenprozent (Ti,Zr)N-Dispersoiden Ti, Zr und eine N-haltige Fe-Cr-Legierung bei einer Temperatur 200 - 400 K über der Liquidustemperatur der Schmelze zugegeben werden, dass nach einer Haltezeit zwischen 100 und 1000 s das Schutzgas abgepumpt und die dispersoidhaltige Schmelze zur Erstarrung gebracht wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die dispersoidhaltige Schmelze bei einer Temperatur 100 - 200 K über der Liquidustemperatur gegossen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, und dass bei rund 900 °C und bis zu einer Querschnittsreduktion von mindestens 80% gewalzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass anschliessend an das Walzen während rund 24 Stunden bei rund 600 °C geglüht wird.
7. Zwischenprodukt des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass innerhalb der Gefügekörner Dispersoide eingebettet sind.
8. Zwischenprodukt nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die dispersoidfreie Fe_3Al -basis-Legierung aus 26-30% Al, 3-10% Cr, 0.3-0.8% Nb, 0.1-0.5% C sowie Fe zusammengesetzt ist und dass die Dispersoide aus (Ti,Zr)N bestehen.
9. Werkstoff, hergestellt nach einem der Verfahren 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der kleinste Durchmesser der Gefügekörner kleiner als rund 30 Mikrometer ist.

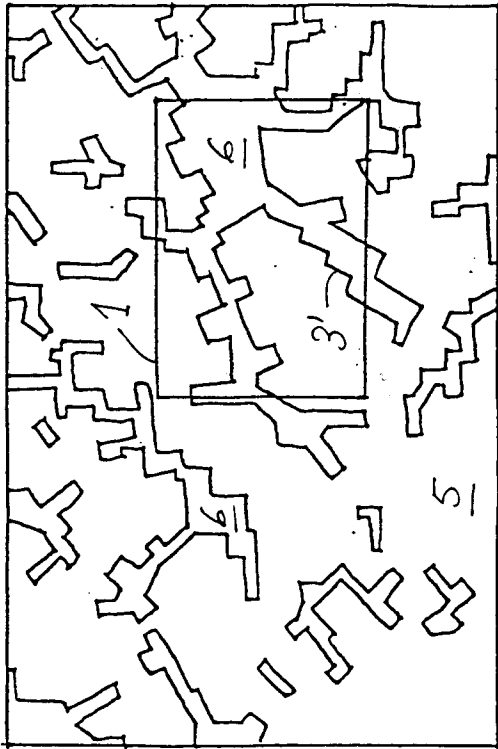


Fig. 2

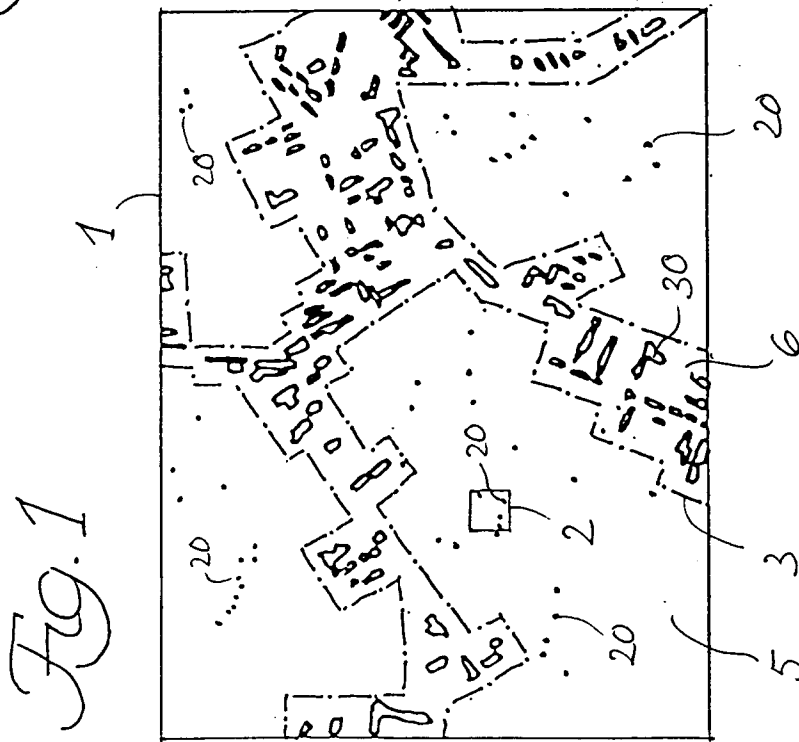


Fig. 1

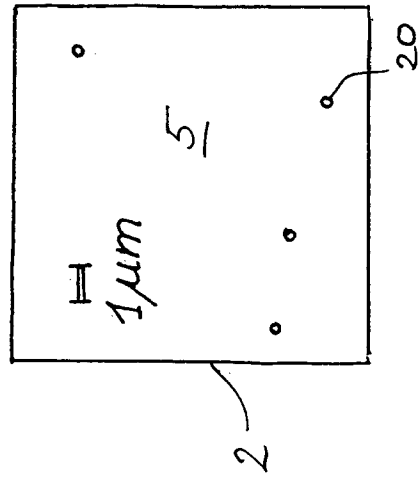


Fig. 3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 81 0713

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A, D	WO-A-9 010 722 (MARTIN MARIETTA ENERGY SYSTEMS) *Patentansprüche 1-9* ---	1-9	C22C38/06 C22C32/00
A	EP-A-0 465 686 (ASEA BROWN BOVERI AG) *Patentansprüche 1-10* ---	1-9	
A	US-A-5 084 109 (SIKKA) *Patentansprüche 1-11* ---	1-9	
A	US-A-3 026 197 (SCHRAMM) * das ganze Dokument *	1-9	
A	US-A-2 726 952 (MORGAN) * das ganze Dokument *	1-9	
A	US-A-2 768 915 (NACHMAN ET AL.) * das ganze Dokument *	1-9	
A	US-A-1 990 650 (JAEGER) * das ganze Dokument *	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28 APRIL 1993	Prüfer LIPPENS
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	